

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 novembre 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/80783 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61F 2/28**,
A61L 27/10, C04B 35/119

(74) Mandataire : **RINUY, Santarelli**; 14, avenue de la Grande
Armée, Boîte postale 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01264

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 25 avril 2001 (25.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
60/199,627 25 avril 2000 (25.04.2000) US

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
**SAINT-GOBAIN CERAMIQUES AVANCEES DES-
MARQUEST "LES MIROIRS"** [FR/FR]; 18, avenue
d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **CALES**,
Bernard [FR/FR]; 17, rue de la Cavée Rouge, F-27000
Evreux (FR). **BLAISE, Laurence** [FR/FR]; 50, rue de Pan-
nette, F-27000 Evreux (FR). **VILLERMAUX, Franceline**
[FR/FR]; Résidence Séverine, Appartement 15, 39 bis, rue
Buffon, F-84000 Avignon (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: BIOMEDICAL COMPONENT MADE OF ZIRCONIA-REINFORCED ALUMINA HIGHLY RESISTANT TO LOW
TEMPERATURE DEGRADATION AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : COMPOSANT BIOMEDICAL EN ALUMINE RENFORCEE A LA ZIRCONIE PRESENTANT UNE GRANDE RE-
SISTANT A LA DEGRADATION A BASSE TEMPERATURE, ET SON PROCEDE DE PREPARATION

(57) Abstract: The invention concerns a biomedical component comprising a ceramic containing zirconia-reinforced alumina, the
ceramic comprising 1 to 69 wt. % of zirconia, the zirconia being partly stabilised with at least 2.1 mole % of yttrium oxide and the
component having a surface wherein the zirconia fraction of the ceramic has a monoclinic phase content less than 1.0 %.

(57) Abrégé : Un composant biomédical comporte une céramique comprenant de l'alumine renforcée à la zircone, la céramique
comprenant 1 à 69 % en poids de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec au moins 2,1 % en mole d'oxyde d'yttrium,
et le composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircone de la céramique présente une teneur en phase monoclinique
inférieure à 1,0 %.

WO 01/80783 A2

Composant biomédical en alumine renforcée à la zircone présentant une grande résistance à la dégradation à basse température, et son procédé de préparation

5

10 CONTEXTE DE L'INVENTION :

L'alumine renforcée par la zircone (en anglais : Zirconia Toughened Alumina ou ZTA) a déjà été considérée comme étant un matériau pouvant être utilisé dans des applications concernant les prothèses biomédicales.

15 Il existe un certain nombre de documents décrivant des ZTA à usage biomédical, ayant une fraction élevée de zircone. Par exemple, le document WO 9927871 décrit des ZTA comprenant entre 60 et 99,9% de zircone. Le document JP 3151978 décrit une ZTA comprenant environ 70 à 90 % en moles de zircone, avec stabilisation partielle par 3% en moles d'oxyde d'yttrium. Affato, Biomaterials 20 (1999) pp. 971-5, décrit une ZTA comprenant
20 60 à 80 % de zircone.

Il existe aussi un certain nombre de documents décrivant des ZTA à usage biomédical, ayant une fraction élevée d'alumine. On connaît certaines ZTA qui comprennent 2 à 40% de zircone, 67 à 99% d'alumine, avec des
25 additions d'oxyde de chrome et d'oxyde de strontium. Le document JP 3151978 décrit une ZTA comprenant environ 10 à 30 % en moles de zircone, manifestement sans aucun agent stabilisant. Le document DD 263703 décrit une ZTA comprenant 3 à 25 % de zircone, avec addition de MgO. Aucun de ces documents ne décrit des ZTA contenant de l'oxyde d'yttrium comme agent
30 stabilisant.

Il existe aussi un certain nombre de documents décrivant des ZTA à usage biomédical, ayant une fraction élevée d'alumine, la zircone présente

dans la ZTA étant partiellement stabilisée dans la phase tétragonale par de l'oxyde d'yttrium. Mandrino, *Ceramics Subs. Recon. Surg.* (1991) pp. 23-30, décrit une ZTA appréciée contenant 20% en volume (environ 27% en poids) de zircone, partiellement stabilisée par 2% en mole d'oxyde d'yttrium, et propose son utilisation comme matériau pour une tête de prothèse de hanche.

Par ailleurs, Thompson et al., *Biomaterials* 11, 9, (1990), pp. 505-508, décrivent une ZTA comprenant 20% en volume de zircone, partiellement stabilisée par une plus grande quantité d'oxyde d'yttrium (soit 3 % en mole) ; ils ont testé ce matériau, en même temps que des céramiques de zircone tétragonale de type Y-TZP (zircons partiellement stabilisés en phase tétragonale par de l'oxyde d'yttrium), pendant 19 mois dans la solution de Ringer à la température de l'organisme (37°C) et ont constaté à la fois une perte de 10% de la résistance mécanique du matériau et un taux important de transformation indésirable de phase tétragonale en phase monoclinique dans la zircone à la surface du matériau. Cette transformation indésirable de phase tétragonale en phase monoclinique dans la zircone à la surface du matériau est souvent appelée Dégradation basse température (ou Low Temperature Degradation ou LTD).

Malgré la grande résistance mécanique et la forte ténacité des zircons YTZP, ces matériaux sont connus également pour présenter une dégradation des propriétés mécanique (générée par la dégradation basse température ou LTD) lors de l'exposition à la vapeur d'eau à des températures comprises entre 150 et 500°C. Une des hypothèses sur l'origine de cette dégradation est la réaction de l'eau avec les liaisons Zr-O-Zr de la céramique. Cette réaction induit une transformation de la structure cristalline des grains de zircone de la phase tétragonale vers la phase monoclinique. Cette transformation est aussi accompagnée par une augmentation de la structure cristalline d'environ 4% en volume, qui se traduit par une micro-fissuration de la pièce en zircone et une diminution de la résistance mécanique.

Thompson et al. ont conclu que, en raison de l'instabilité de la phase tétragonale et de la détérioration de la résistance mécanique qui accompagne la transformation en phase monoclinique, les ZTA stabilisées avec

l'oxyde d'yttrium et les céramiques de zircone YTZP ayant une composition et des tailles de grains similaires, ne conviennent pas aux applications biomédicales. Enfin, Thompson a suggéré que le problème de la transformation induite par l'environnement peut éventuellement être atténué par l'utilisation d'un oxyde stabilisant différent, l'addition d'un troisième constituant aux matériaux stabilisés par l'oxyde d'yttrium ou la production de matériaux à grains ultrafins.

En conséquence, l'état de l'art dissuade d'utiliser des ZTA à forte teneur en alumine et contenant de la zircone partiellement stabilisée par des quantités d'oxyde d'yttrium supérieures à 2,1% en mole, pour des applications biomédicales.

Calès et al., J. Biomed. Mat. Res., 28 (1994) pp. 619-24, sont en désaccord avec les conclusions de Thompson et al. et ont démontré que la résistance à la dégradation LTD des céramique de zircone Y-TZP est fonction de nombreuses variables non-maîtrisées par Thompson, comme la concentration en oxyde d'yttrium et son homogénéité de répartition, la taille des grains et la population de défauts. Calès a soutenu que les céramiques de zircone Y-TZP de Thompson n'étaient pas des zircons Y-TZP de l'état actuel de la technique et a fourni également des preuves que les zircons Y-TZP de l'état actuel de la technique sont capables de résister à la dégradation LTD à une température de 37°C. Cependant, l'article de Calès et al. concerne essentiellement le problème de la dégradation des zircons Y-TZP et n'aborde pas spécifiquement le problème de la dégradation pour les ZTA à forte teneurs en alumine partiellement stabilisées par de l'ordre de 3% en mole d'oxyde d'yttrium.

RESUME DE L'INVENTION :

Les inventeurs considèrent que le matériau ZTA utilisé par Thompson était extrêmement sensible à la dégradation LTD. En particulier, il a été indiqué que la résistance mécanique de la ZTA de Thompson était de seulement 450 à 500 MPa. A titre de référence, Tréheux, Tribol. Trans. 32-1 (1989) pp. 77-84, indique que la résistance mécanique d'une ZTA ayant une

composition similaire est égale à 700 MPa. Cela a conduit les inventeurs à penser que les modes opératoires de traitement de Thompson peuvent avoir conduit à certaines particularités, notamment à la formation d'une porosité importante, diminuant la résistance mécanique et qui diminuerait également la

5 résistance à la dégradation LTD de la ZTA. Des preuves supplémentaires de la mauvaise résistance à la dégradation LTD du matériau ZTA de Thompson se trouvent sur la figure 1 de son article, indiquant que le teneur initiale en phase monoclinique de la zircone à la surface de la ZTA était comprise entre 10 et 12% environ. Cette teneur élevée en phase monoclinique indique que la zircone

10 dans la ZTA de Thompson avait déjà subi une transformation importante de la phase tétragonale en phase monoclinique avant même d'avoir effectué les essais de vieillissement.

Les présents inventeurs considèrent que des céramiques d'alumine-zircone ZTA à forte teneur en alumine et comprenant plus de 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium, peuvent être préparées dans des conditions

15 soigneusement contrôlées de telle sorte qu'elles présentent une résistance à la dégradation basse température appropriée pour une utilisation convenable comme composants biomédicaux, sans avoir à exiger de taille de grains particulièrement petite ni de composant additionnel, en plus de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium.

20

Il faut noter que, Thompson suggérant l'utilisation d'une matière stabilisante différente (autre que l'oxyde d'yttrium) afin de résoudre le problème de la dégradation basse température LTD dans un matériau ZTA (à 80% d'alumine et 20% de zircone) contenant 3% en mole d'oxyde d'yttrium, la voie

25 suivie par les inventeurs (consistant à retenir l'oxyde d'yttrium comme stabilisant) était contraire à l'état de l'art sur les céramiques ZTA.

En conséquence, conformément à la présente invention, il est proposé un composant biomédical comprenant une céramique en alumine renforcée à la zircone (communément appelée ZTA), cette céramique

30 comprenant 1 à 69% en poids de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec une quantité supérieure à 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium, ce composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircone de la ZTA a

une teneur en phase monoclinique inférieure à 10% en volume, avantageusement inférieure à 5% en volume et préférentiellement inférieure à 2% en volume.

De manière tout à fait avantageuse, le composant de la présente invention a une grande résistance à la dégradation basse température LTD. Cela signifie que la fraction de zircon de la ZTA selon la présente invention a, après 5 cycles d'exposition à la vapeur d'eau à 134°C sous 2 bars et pendant 20 heures (soit un total d'exposition de 100 heures), une teneur en phase monoclinique en surface du matériau ZTA inférieure à 40% en volume, avantageusement inférieure à 10% en volume et préférentiellement inférieure à 5% en volume.

Selon des dispositions préférées de l'invention, éventuellement combinées :

- la zircon est stabilisée sous la forme tétragonale par une teneur de 2,5 % à 3,5 % en moles d'oxyde d'yttrium, préférentiellement de l'ordre de 3 %,
- la teneur en zircon du composant est de 10 % à 50 % en poids, de préférence de 20 % à 30 %,
- le composant a une densité d'au moins 99 % de la densité théorique,
- la céramique présente une surface ayant une rugosité Ra inférieure à 10 nm,
- la céramique a une taille de grains inférieure à 0,5 micron,

Le composant selon l'invention peut notamment être une tête de prothèse de hanche, un insert pour une cupule acétabulaire, un plateau tibial, un composant fémoral de prothèse de genou, un disque intervertébral ou un composant pour prothèse dentaire.

L'invention propose en outre un procédé de préparation d'un composant biomédical comportant une céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA et offrant une résistance convenable à la dégradation basse température (LTD), comportant avantageusement les étapes suivantes :

- optimisation de la composition avec une teneur en oxyde d'yttrium supérieure à 2.1 % molaire et préférentiellement entre 2,9% et 3,2% molaire, plus préférentiellement environ 3% molaire.
- frittage à la température la plus basse possible pour assurer au moins 95%
5 de la densité théorique, par exemple dans l'intervalle 1400°C-1450°C.
- compression isostatique à chaud de la pièce frittée de manière à atteindre la densité théorique ($\geq 99\%$ de la densité théorique)
- usinage et polissage de la surface de travail du composant (par exemple la surface en contact avec l'organisme humain) de manière à obtenir une très
10 faible rugosité de surface Ra. Préférentiellement le composant biomédical présente une surface avec une rugosité inférieure à $Ra < 10$ nm et plus préférentiellement inférieure à $Ra < 5$ nm.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

15 Des objets, caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de la description qui suit, donnée en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un graphique montrant l'évolution du taux de phase monoclinique à 134 °C sous 2 bars en fonction du temps (en heures),
- 20 - la figure 2 est une vue schématique en coupe longitudinale d'un composant de prothèse fémorale conforme à l'invention.

Aux fins de la description de la présente invention, la teneur en phase monoclinique à la surface de la céramique de zircone est définie comme la teneur en phase monoclinique mesurée par diffraction des rayons-X (raie
25 $CuK\alpha$, profondeur de pénétration de 5 nm); la rugosité de surface Ra est mesurée par interférométrie optique; la teneur en oxyde d'yttrium de la zircone YTZP est définie en % molaire et est calculée seulement sur la base des fractions molaires de l'oxyde d'yttrium par rapport à la somme zircone+oxyde d'hafnium (impureté)+ oxyde d'yttrium. La teneur en zircone est considérée
30 inclure la contamination classique par l'oxyde d'hafnium (en une quantité pouvant atteindre 5%).

- Selon une méthode préférée de préparation d'un composant selon l'invention en céramique ZTA, une poudre co-précipitée submicronique, contenant de la zircone et de l'oxyde d'yttrium est mélangée à de la poudre d'alumine, ces poudres ayant une taille moyenne de particules de 0,45 μm . Le
- 5 mélange de poudre est soumis à une compression isostatique à froid à une pression comprise entre 50 et 400 MPa, puis éventuellement à un usinage à l'état cru pour obtenir une forme appropriée pour le composant biomédical souhaité. Une fois le composant cru réalisé, celui-ci est alors fritté entre environ 1300°C et 1500°C pendant environ 1 à 4 heures pour atteindre une densité d'au
- 10 moins 95% de la densité théorique. La pièce frittée est alors soumise à une compression isostatique à chaud (HIP) dans un gaz inerte, tel que l'argon, entre environ 1300°C et 1500°C pendant 0,5 à 4 heures pour atteindre une densité d'au moins 99,9% de la densité théorique. Le traitement de HIP peut éventuellement induire un noircissement plus ou moins prononcé de la
- 15 céramique de zircone en raison de la perte d'oxygène. Le retour à la stoechiométrie et à la couleur blanc crème est, le cas échéant, réalisé par un recuit à une température de 900°C à 1200°C pendant 2 à 5 heures. Le composant densifié subit alors éventuellement un usinage final pour posséder la géométrie requise.
- 20 Afin de garantir que la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA de la présente invention offre une résistance convenable à la dégradation basse température (LTD), les étapes suivantes du procédé sont avantageusement mises en œuvre :
- optimisation de la composition avec une teneur en oxyde d'yttrium supérieure à 2,1 % molaire et préférentiellement entre 2,9% et 3,2% molaire, plus préférentiellement environ 3% molaire.
 - frittage à la température la plus basse possible pour assurer au moins 95% de la densité théorique, par exemple dans l'intervalle 1400°C-1450°C.
 - compression isostatique à chaud de la pièce frittée de manière à atteindre la densité théorique ($\geq 99\%$ de la densité théorique)
- 25
- 30

- usinage et polissage de la surface de travail du composant (par exemple la surface en contact avec l'organisme humain) de manière à obtenir une très faible rugosité de surface Ra. Préférentiellement le composant biomédical présente une surface avec une rugosité inférieure à $Ra \leq 10$ nm et
- 5 plus préférentiellement inférieure à $Ra \leq 5$ nm.

Dans certaines formes de réalisation recherchées, la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA ayant une grande résistance à la dégradation présente une faible porosité, inférieure à 0,4 % en volume, et préférentiellement inférieure à 0,1% en volume. Sans vouloir se référer à une

10 théorie, il est considéré que la transformation des grains de zircone tétragonale en grains de zircone monoclinique se produit, initialement, de préférence au voisinage des porosités présentes à la surface de la céramique. De sorte que l'élimination de la porosité a tendance à diminuer la transformation de la zircone en phase monoclinique. Or la porosité présente dans la zircone YTZP frittée

15 sans pression (qui possède habituellement un porosité d'au moins 1,5% en volume) peut être éliminée par une compression isostatique à chaud (HIP) de ce matériau fritté jusqu'à obtention de la densité maximale ; il en est sans doute de même avec la céramique de l'invention.

Dans certaines formes de réalisation recherchées, la taille

20 moyenne des grains de la fraction de zircone de la ZTA est inférieure à 0,5 μm . La plus faible taille de grains de cette céramique procure aux grains une résistance encore meilleure à la dégradation basse température (LTD). Cependant, de manière préférentielle, la taille moyenne de grains de la fraction de zircone de la ZTA se situe dans l'intervalle 0,30 à 0,45 μm . Dans ce domaine

25 de taille, les grains sont suffisamment petits pour résister à la dégradation basse température, mais pas trop petits pour éliminer la capacité de transformation qui procure à la céramique ses grandes propriétés mécaniques.

En général, les mesures de taille de grain effectives (G) peuvent être converties en mesures moyennes d'interception linéaire (L) par la formule

30 suivante $G = 1,56 L$.

Du point de vue de la composition, le composant biomédical en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA contient de préférence de 10%

à 50% en poids de zircon (y compris la quantité d'oxyde d'hafnium qu'elle renferme comme impureté). Plus préférentiellement, il contient 20% à 30% en poids de zircon. Préférentiellement, la céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA est stabilisée par l'oxyde d'yttrium à la concentration d'au moins 2,1 en moles (pourcentage basé sur la fraction Zircon + Oxyde d'hafnium), plus préférentiellement de 2,5 à 3,5% en moles, et encore plus préférentiellement de 2,9 à 3,1% en moles d'oxyde d'yttrium. Lorsque l'oxyde d'yttrium est présent dans ces concentrations, la fraction zircon de la ZTA dans le composant biomédical fritté comprend typiquement au moins 95% en volume de phase tétragonale, et préférentiellement au moins 99% en volume de cette phase. La céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA contient avantageusement moins de 2% en poids, plus avantageusement moins de 1,0% en poids et plus préférentiellement moins de 0,5% en poids d'impuretés consistant en oxydes qui forment une phase vitreuse (sans inclure l'oxyde d'hafnium, impureté naturelle de la zircon).

Du point de vue de la microstructure, les grains de la phase zircon ont de préférence (voir ci-dessus- microscopie électronique à balayage, ASTM E112/82) un diamètre moyen des grains inférieur à 0,5 μm , de préférence de 0,30 à 0,45 μm . Les grains d'alumine ont également avantageusement un diamètre moyen des grains inférieur à 1 μm , de préférence entre 0,3 et 0,8 μm . La densité du matériau ZTA doit être comprise entre 99 et 100% de la densité théorique. De préférence le matériau ZTA doit avoir une porosité ouverte inférieure à 0,1% en volume.

Concernant les performances mécaniques, le composant biomédical en céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA doit de préférence présenter dans le volume une résistance à la flexion 4-points d'au moins 600 MPa, se situant typiquement entre 800 MPa et 1000 MPa. Dans certaines formes de réalisation, le module élastique est inférieur à 400 GPa et préférentiellement entre 220 et 400 GPa. Le composant biomédical en zircon présente avantageusement une ténacité (mesurée suivant la formule de Chantikul) d'au moins 5 MPa $\text{m}^{1/2}$ et préférentiellement entre 5 et 10 MPa $\text{m}^{1/2}$.

La teneur en phase monoclinique initiale à la surface d'un composant biomédical en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA produit selon le procédé de la présente invention est, de préférence, inférieure ou égale à 2% en volume. La céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA selon la présente invention peut être évaluée pour sa résistance à la dégradation basse température (LTD) en exposant un échantillon poli à 5 cycles de 134°C sous 2 bars de vapeur d'eau pendant 20 heures. Des essais ont montré que, en respectant les enseignements de l'invention, la teneur en phase monoclinique sur la surface polie après l'essai est inférieure à 40% en volume, préférentiellement inférieure à 10% et plus préférentiellement inférieure à 5%. Comme ce test simule une période de 100 ans dans le corps humain à 37°C, la faible teneur en phase monoclinique sur la surface du matériau vieilli (après test) indique que cette céramique ZTA est meilleure que de la zircone classique pour la résistance à la dégradation basse température et avantageuse pour une application comme composant biomédical.

A titre d'exemple, un composant a été réalisé avec une composition de 25% en poids de zircone (stabilisée à 3 % en mole d'oxyde d'yttrium) et de 75 % en poids d'alumine dans la taille de poudre indiquée ci-dessus. Le matériau a été pressé isostatiquement à froid sous une pression de 140 MPa, puis fritté à environ 1500 °C pendant 3 heures, puis cuit sous une pression de plus de 100 MPa à environ 1400 °C pendant 2 heures et blanchi vers 1000 °C pendant 2 heures.

La rugosité obtenue a été inférieure à 2nm, et la densité a été supérieure à 99 % de la densité théorique.

La flexion 4-points (ASTM) était de 800 ± 131 MPa pour la ZTA ; elle était de > 1500 MPa pour la zircone, et de 466 ± 106 MPa pour l'alumine.

Ainsi qu'il ressort de la figure 1 le taux de phase monoclinique (%) à 134 °C sous 2 bars reste de l'ordre de 2 % pour le composant précité, alors qu'il monte rapidement entre 5 et 15 heures jusqu'à environ 80 % pour une zircone classique.

Un composant biomédical en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA, conforme à l'invention, peut être utilisé au niveau de n'importe

quel site de l'organisme pour lequel de l'alumine, de la zircone ou une autre céramique inerte comme la ZTA est actuellement utilisée, ces applications incluant les têtes de prothèses de hanche, telles que les configurations présentées dans les brevets US n° 5,181,929 ; US n° 4,964,869 et US n° 5,972,033 , les cupules acétabulaires monolithiques, les cupules acétabulaires modulaires pour fixation conique dans un support métallique (metal-back), tel que les configurations montrées dans les brevets US n° 5,879,397 ; US n° 5,609,647 et US n° 5,919,236 , les composants de plateaux tibiaux, les composants fémoraux de prothèses du genou, les disques intervertébraux, ou des composants pour prothèse dentaire.

La figure 2 montre un exemple d'application d'un composant selon l'invention : au sein d'une prothèse de l'articulation de la hanche. La première partie 3 d'une tige fémorale 2 est implantée dans le fémur 1. La seconde partie de la tige fémorale 2 a la forme d'un tronc de cône 4. La tête 5 est en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA 5 et son évidement a approximativement la même angulation (angle au sommet) que le cône 4 et est ajusté à force sur ce cône 4. La paroi conique 6 de la tête fémorale 5 définie par l'évidement tronconique est en contact sur la plus grande partie de sa longueur avec la surface 7 du tronc de cône 4. Une réserve 8 entre le tronc de cône 4 et le sommet 16 de l'évidement conique de la tête fémorale est également représentée. La jonction 12 entre le sommet 16 de l'évidement conique et la paroi conique 6 peut être constituée dans certaines réalisations par un cylindre avec des rayons de raccordement ou par un chambrage. Conjointement, une cupule acétabulaire 13 possédant un insert rapporté en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA 14, qui est maintenue par fixation conique dans un support métallique 17, est adaptée dans l'os pelvien 15. Enfin, la tête en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA 5 est positionnée dans l'insert rapporté en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA 14 de la cupule acétabulaire 13 pour former l'articulation de la hanche.

Ainsi, conformément à la présente invention, il est possible de réaliser une cupule acétabulaire destinée à recevoir une tête de prothèse de

hanche ayant une surface externe convexe essentiellement sphérique, la cupule comprenant :

5 - un composant céramique en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA de la présente invention ayant une surface concave essentiellement sphérique permettant de recevoir et de permettre la rotation de la surface sphérique convexe de la tête de prothèse de hanche, et

10 - un support métallique dans lequel la cupule acétabulaire est fixée, de préférence par ajustement serré, soit i) directement à l'intérieur du support métallique par emmanchement conique, soit ii) par l'intermédiaire d'un insert en matière plastique, lui même fixé par ajustement serré dans le support métallique,

 la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA comprenant 1 à 69% en poids de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec au moins 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde de terre rare et,

15 le composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircone de la ZTA présente une teneur en phase monoclinique inférieure à 10%.

 En outre, conformément à la présente invention, il est possible de réaliser un insert en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA destiné à 20 recevoir une tête de prothèse de hanche ayant une surface externe convexe essentiellement sphérique, l'insert comprenant :

 - une surface concave essentiellement sphérique permettant de recevoir et de permettre la rotation de la surface sphérique convexe de la tête de prothèse de hanche, et

25 - une surface externe avec une forme appropriée, de préférence comportant une forme tronconique, pour assurer la fixation dans le support métallique,

 la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA comprenant 1 à 69% en poids de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec au 30 moins 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde de terre rare et,

le composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircon de la ZTA présente une teneur en phase monoclinique inférieure à 10%.

En outre conformément à la présente invention, il est possible de
5 réaliser une tête de prothèse de hanche en céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA selon la présente invention et comprenant :

- une surface externe convexe essentiellement sphérique, et
- un évidement de forme conique s'étendant vers l'intérieur à partir du diamètre extérieur de la tête, ledit évidement ayant une forme
10 convenable pour permettre une fixation sur le cône métallique d'un tige de prothèse fémorale par contact entre la paroi de l'évidement et la première partie du cône métallique,

la céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA comprenant 1 à 69% en poids de zircon, la zircon étant partiellement stabilisée avec au
15 moins 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde de terre rare et,

le composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircon de la ZTA présente une teneur en phase monoclinique inférieure à 10%.

En outre conformément à la présente invention, il est possible de
20 réaliser une prothèse d'articulation comprenant :

- un élément prothétique comprenant un premier composant en céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA selon la présente invention ayant une surface externe, et
- un second composant en céramique d'alumine renforcée à la
25 zircon ZTA selon la présente invention ayant une surface formée de manière à recevoir la surface externe du premier composant,

la céramique d'alumine renforcée à la zircon ZTA comprenant 1 à 69% en poids de zircon, la zircon étant partiellement stabilisée avec au moins 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde de terre rare et,

30 les composants ayant une surface dans laquelle la fraction de zircon de la ZTA présente une teneur en phase monoclinique inférieure à 10%.

En outre conformément à la présente invention, il est possible de réaliser une prothèse de hanche comprenant :

- une tête céramique essentiellement sphérique en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA selon la présente invention, et

5 - un cupule acétabulaire ayant une surface concave essentiellement sphérique en céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA selon la présente invention et permettant de recevoir et de permettre la rotation de la surface sphérique convexe de la tête de prothèse de hanche,

la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA comprenant 1
10 à 69% en poids de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec au moins 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde de terre rare et,

les composants ayant une surface dans laquelle la fraction de zircone de la ZTA présente une teneur en phase monoclinique inférieure à 10%.

REVENDEICATIONS

1. Composant biomédical comportant une céramique comprenant de l'alumine renforcée à la zircone, la céramique comprenant 1 à 69% en poids
5 de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec au moins 2,1% en mole d'oxyde d'yttrium, et le composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircone de la céramique présente une teneur en phase monoclinique inférieure à 10%.
2. Composant suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la
10 zircone est stabilisée sous forme tétragonale par 2,5 à 3,5 % en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .
3. Composant suivant la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la céramique comprend 10 à 50% en poids de zircone.
4. Composant suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la
15 céramique comprend 20 à 30% en poids de zircone.
5. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface de la céramique d'alumine renforcée à la zircone présente en surface une teneur en phase monoclinique inférieure à 5 % en volume.
- 20 6. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA présente, après exposition de 5 cycles à 134°C sous 2 bars de vapeur d'eau pendant 20 heures, en surface, une teneur en phase monoclinique inférieure à 40 % en volume.
- 25 7. Composant suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA présente en surface une teneur en phase monoclinique inférieure à 10 % en volume après exposition de 5 cycles à 134°C sous 2 bars de vapeur d'eau pendant 20 heures.
- 30 8. Composant suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la céramique d'alumine renforcée à la zircone ZTA présente en surface une teneur en phase monoclinique inférieure à 5 % en volume après exposition de 5 cycles à 134°C sous 2 bars de vapeur d'eau pendant 20 heures.

9. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la céramique d'alumine renforcée à la zircone présente une densité d'au moins 99% de la densité théorique.

5 10. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la céramique d'alumine renforcée à la zircone présente une surface ayant une rugosité Ra inférieure à 10 nm.

11. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la céramique d'alumine renforcée à la zircone présente une taille moyenne de grains inférieure à 0,5 μm .

10 12. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant est une tête de prothèse de hanche

13. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant est un insert pour une cupule acétabulaire.

15 14. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant est un plateau tibial.

15. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant est un composant fémoral de prothèse de genou.

20 16. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant est un disque intervertébral.

17. Composant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant est un composant pour prothèse dentaire.

25 18. Procédé de préparation d'un composant biomédical comportant une céramique d'alumine renforcée à la zircone ayant une résistance convenable à la dégradation basse température, comportant les étapes suivantes :

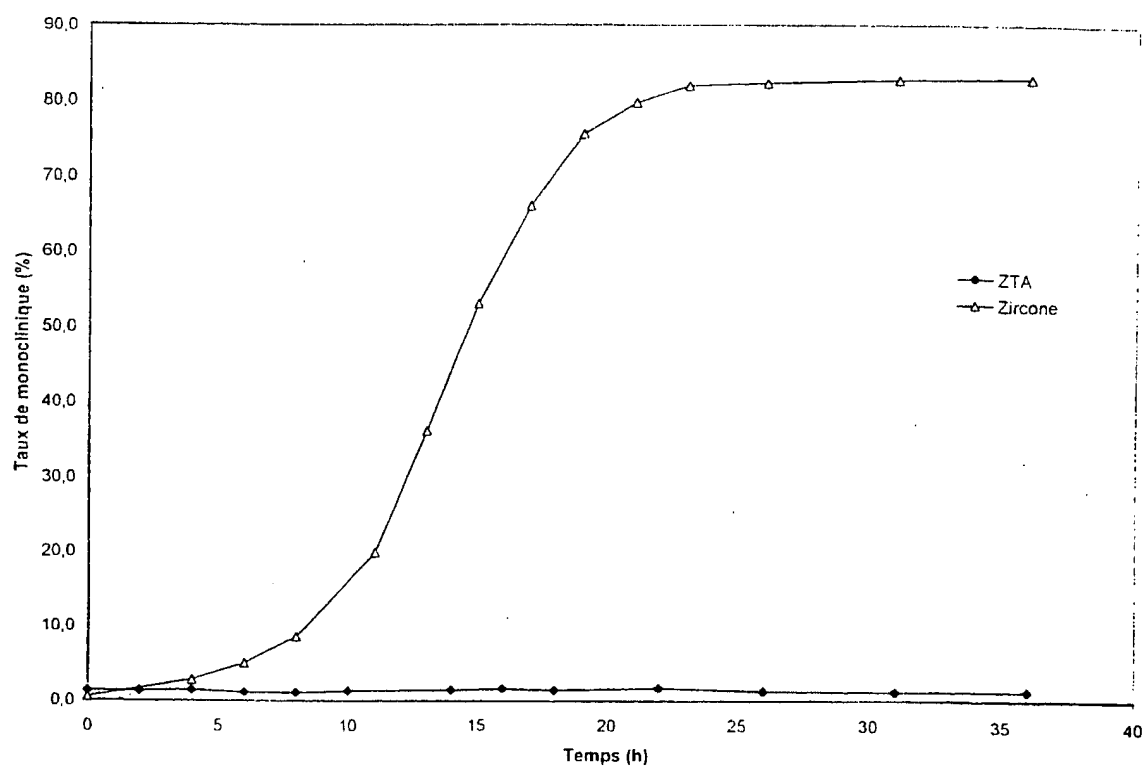
- 30 - préparation d'une poudre contenant de la zircone et de l'alumine, avec une teneur en oxyde d'yttrium supérieure à 2,1 % molaire,
- frittage à la température la plus basse possible pour assurer au moins 95% de la densité théorique,

- compression isostatique à chaud de la pièce frittée de manière à atteindre la densité théorique ($\geq 99\%$ de la densité théorique),

- usinage et polissage de la surface de travail du composant de manière à obtenir une rugosité de surface $Ra < 10$ nm et plus
- 5 préférentiellement inférieure à $Ra < 5$ nm.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la teneur en oxyde d'yttrium est comprise entre 2,9 % et 3,2 % en poids.

20. Procédé selon la revendication 18 ou la revendication 19, caractérisé en ce que le frittage est réalisé à une température comprise dans
- 10 l'intervalle $1400^{\circ}\text{C} - 1450^{\circ}\text{C}$.

1 / 2
FIG. 1

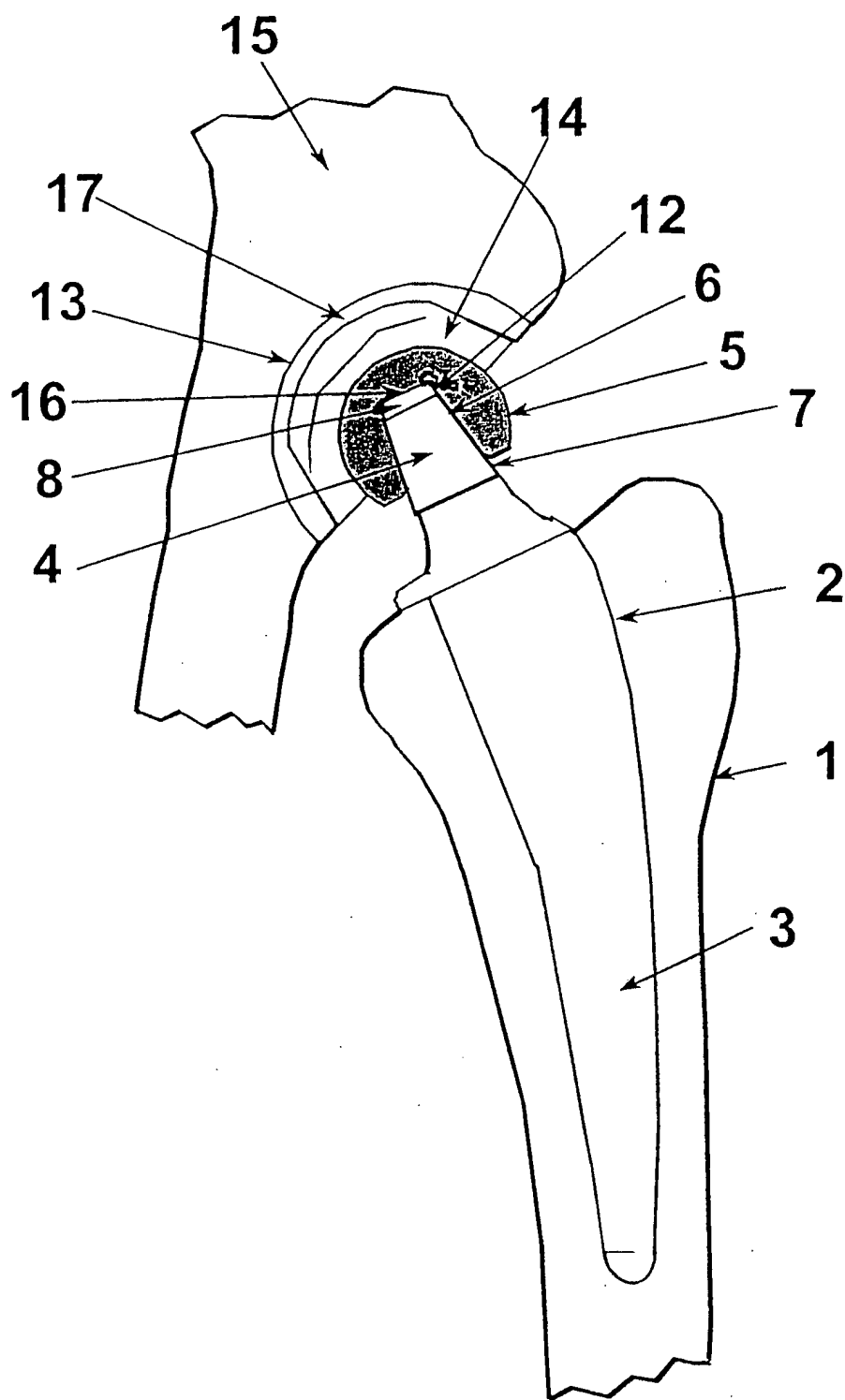


Figure 2

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 novembre 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/80783 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61L 27/10, A61F 2/28, C04B 35/488

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01264

(22) Date de dépôt international : 25 avril 2001 (25.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
60/199,627 25 avril 2000 (25.04.2000) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN CERAMIQUES AVANCEES DES-
MARQUEST "LES MIROIRS" [FR/FR]; 18, avenue
d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CALES,
Bernard [FR/FR]; 17, rue de la Cavée Rouge, F-27000
Evreux (FR). BLAISE, Laurence [FR/FR]; 50, rue de Pan-
nette, F-27000 Evreux (FR). VILLERMAUX, Franceline
[FR/FR]; Résidence Séverine, Appartement 15, 39 bis, rue
Buffon, F-84000 Avignon (FR).

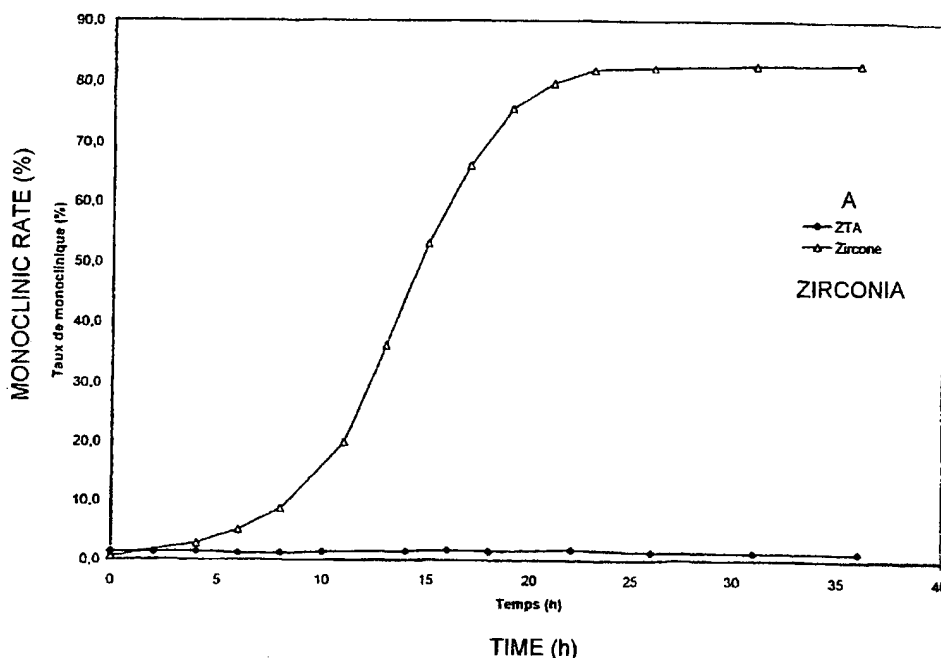
(74) Mandataire : RINUY, Santarelli; 14, avenue de la Grande
Armée, Boîte postal 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: BIOMEDICAL COMPONENT MADE OF ZIRCONIA-REINFORCED ALUMINA

(54) Titre : COMPOSANT BIOMEDICAL EN ALUMINE RENFORCEE A LA ZIRCONIE



A...ZIRCONIA TOUGHENED ALUMINA

(57) Abstract: The invention concerns a biomedical component comprising a ceramic containing zirconia-reinforced alumina, the ceramic comprising 1 to 69 wt. % of zirconia, the zirconia being partly stabilised with at least 2.1 mole % of yttrium oxide and the component having a surface wherein the zirconia fraction of the ceramic has a monoclinic phase content less than 1.0 %.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/80783 A3



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

10 mai 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Un composant biomédical comporte une céramique comprenant de l'alumine renforcée à la zircone, la céramique comprenant 1 à 69 % en poids de zircone, la zircone étant partiellement stabilisée avec au moins 2,1 % en môle d'oxyde d'yttrium, et le composant ayant une surface dans laquelle la fraction de zircone de la céramique présente une teneur en phase monoclinique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 01/01264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L27/10 A61F2/28 C04B35/488

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, EMBASE, CHEM ABS Data, MEDLINE, SCISEARCH

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 268055 A (KYOCERA CORP), 14 October 1997 (1997-10-14) abstract table 1	1-20
A	US 4 587 225 A (TSUKIDATE TAKAAKI ET AL) 6 May 1986 (1986-05-06) claims 1,2	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2001

Date of mailing of the international search report

07/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Authorized officer

Muñoz M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCI/FR 01/01264

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TSUKUMA K ET AL: "High-temperature strength and fracture toughness of Y/sub 2/O/sub 3/-partially-stabilized ZrO/sub 2//Al/sub 2/O/sub 3/ composites" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, FEB. 1985, USA, vol. 68, no. 2, pages C56-C58, XP002183773 ISSN: 0002-7820 the whole document -----	1-20
A	HIRANO M: "Inhibition of low temperature degradation of tetragonal zirconia ceramics-a review" BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS AND JOURNAL, SEPT.-OCT. 1992, UK, vol. 91, no. 5, pages 139-147, XP001015801 ISSN: 0307-7357 the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCI/FR 01/01264

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 09268055	A	14-10-1997	NONE	
US 4587225	A	06-05-1986	JP 1698116 C	28-09-1992
			JP 3062665 B	26-09-1991
			JP 60215571 A	28-10-1985
			JP 60226457 A	11-11-1985
			JP 60235762 A	22-11-1985
			JP 1769503 C	30-06-1993
			JP 4051508 B	19-08-1992
			JP 60086073 A	15-05-1985
			AU 573631 B2	16-06-1988
			AU 3425484 A	26-04-1985
			DE 3472398 D1	04-08-1988
			EP 0140638 A1	08-05-1985
			KR 9207020 B1	24-08-1992
			US 4774041 A	27-09-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de Internationale No

PCI/FR 01/01264

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61L27/10 A61F2/28 C04B35/488

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B A61L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, EMBASE, CHEM ABS Data, MEDLINE, SCISEARCH

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 268055 A (KYOCERA CORP), 14 octobre 1997 (1997-10-14) abrégé tableau 1	1-20
A	US 4 587 225 A (TSUKIDATE TAKAAKI ET AL) 6 mai 1986 (1986-05-06) revendications 1,2 --- -/--	1-20

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk

Fonctionnaire autorisé

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. de Internationale No

PCI/FR 01/01264

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 09268055	A	14-10-1997	AUCUN	
US 4587225	A	06-05-1986	JP 1698116 C	28-09-1992
			JP 3062665 B	26-09-1991
			JP 60215571 A	28-10-1985
			JP 60226457 A	11-11-1985
			JP 60235762 A	22-11-1985
			JP 1769503 C	30-06-1993
			JP 4051508 B	19-08-1992
			JP 60086073 A	15-05-1985
			AU 573631 B2	16-06-1988
			AU 3425484 A	26-04-1985
			DE 3472398 D1	04-08-1988
			EP 0140638 A1	08-05-1985
			KR 9207020 B1	24-08-1992
			US 4774041 A	27-09-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Union Internationale No

PCI/FR 01/01264

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>TSUKUMA K ET AL: "High-temperature strength and fracture toughness of Y/sub 2/O/sub 3/-partially-stabilized ZrO/sub 2//Al/sub 2/O/sub 3/ composites" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, FEB. 1985, USA, vol. 68, no. 2, pages C56-C58, XP002183773 ISSN: 0002-7820 le document en entier -----</p>	1-20
A	<p>HIRANO M: "Inhibition of low temperature degradation of tetragonal zirconia ceramics-a review" BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS AND JOURNAL, SEPT.-OCT. 1992, UK, vol. 91, no. 5, pages 139-147, XP001015801 ISSN: 0307-7357 le document en entier -----</p>	1-20